

46-
66-

**This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

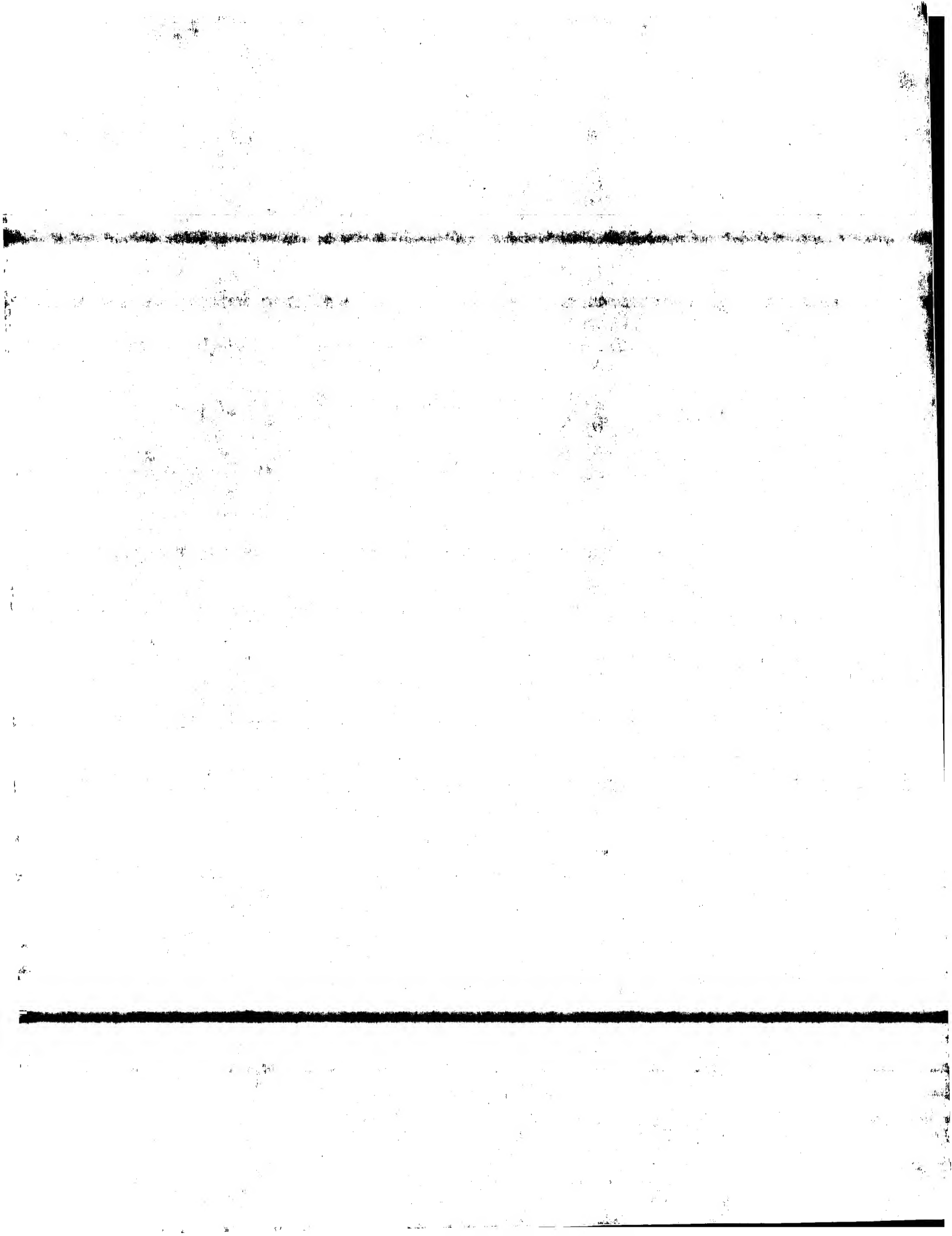
**Defective images within this document are accurate representations of
the original documents submitted by the applicant.**

Defects in the images may include (but are not limited to):

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORLED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



SADH
#2
11.1.99

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le **18 JUIN 1999**

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS Cédex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04
Télécopie : 01 42 93 59 30

BEST AVAILABLE COPY

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

26 bis, rue de Saint Pétersbourg

75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

Confirmation d'un dépôt par télécopie ☐

Cet imprimé est à remplir à l'encre noire en lettres capitales

Réservé à l'INPI

DATE DE REMISE DES PIÈCES 09-09-98

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

DÉPARTEMENT DE DÉPÔT 98 11272-

DATE DE DÉPÔT 09 SEP. 1998

2 DEMANDE Nature du titre de propriété industrielle

☒ brevet d'invention

☐ demande divisionnaire

☐ certificat d'utilité

☐ transformation d'une demande de brevet européen

☐ demande initiale

☐ brevet d'invention

☐ certificat d'utilité n°

date

Établissement du rapport de recherche

☐ différé

☒ immédiat

Le demandeur, personne physique, requiert le paiement échelonné de la redevance

☐ oui

☒ non

Titre de l'invention (200 caractères maximum)

SOLUTION AQUEUSE A BASE D'UN COLORANT AZOIQUE, SON PROCÉDE DE FABRICATION ET SON UTILISATION

3 DEMANDEUR (S) n° SIREN 3.1.9.6.3.2.7.9.0

code APE-NAF

Nom et prénoms (souligner le nom patronymique) ou dénomination

ELF ATOCHEM S.A.

Forme juridique

S.A.

Nationalité (s)

FRANCAISE

Adresse (s) complète (s)

4/8, cours Michelet
92800 PUTEAUX

Pays

FRANCE

En cas d'insuffisance de place, poursuivre sur papier libre ☐

4 INVENTEUR (S) Les inventeurs sont les demandeurs

☐ oui

☒ non

Si la réponse est non, fournir une désignation séparée

5 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES

☐ requise pour la 1ère fois

☐ requise antérieurement au dépôt : joindre copie de la décision d'admission

6 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE

pays d'origine

numéro

date de dépôt

nature de la demande

7 DIVISIONS

antérieures à la présente demande n°

date

n°

date

8 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE

(nom et qualité du signataire)

Doris DANG

SIGNATURE DU PRÉPOSÉ À LA RÉCEPTION

SIGNATURE APRÈS ENREGISTREMENT DE LA DEMANDE À L'INPI

DÉSIGNATION DE L'INVENTEUR

(si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

DIVISION ADMINISTRATIVE DES BREVETS

26bis, rue de Saint-Petersbourg

75800 Paris Cédex 08

Tél. : 01 53 04 53 04 - Télécopie : 01 42 93 59 30

AM 1374

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

9811 272

TITRE DE L'INVENTION :

SOLUTION AQUEUSE A BASE D'UN COLORANT AZOIQUE,
SON PROCÉDE DE FABRICATION ET SON UTILISATION

LE(S) SOUSSIGNÉ(S)

ELF ATOCHEM S.A.
4/8, cours Michelet
92800 PUTEAUX
FRANCE

DÉSIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) (indiquer nom, prénoms, adresse et souligner le nom patronymique) :

Frédéric MANTISI
18, Parc de l'Abbaye
91330 YERRES
FRANCE

Jean-Pierre GAUTIER
58, Avenue du Mont Cassel
78990 ELANCOURT
FRANCE

NOTA : A titre exceptionnel, le nom de l'inventeur peut être suivi de celui de la société à laquelle il appartient (société d'appartenance) lorsque celle-ci est différente de la société déposante ou titulaire.

Date et signature (s) du (des) demandeur (s) ou du mandataire

PUTEAUX , le 9 septembre 1998

McZ

Doris DANG

La présente invention se rapporte à une solution aqueuse (A) stable comprenant un colorant azoïque, dont la coloration ou l'intensité de cette coloration est modifiée en présence de dioxyde de chlore, un tampon borate et un ou plusieurs agent(s) masquant(s), son procédé de fabrication et son utilisation dans la détermination du dioxyde de chlore résiduel dans l'eau.

Depuis la découverte des interactions du chlore avec les microorganismes présents dans l'eau brute conduisant à des composés toxiques tels que les trihalométhanes, de nombreux travaux ont été menés à travers le monde en vue de trouver des solutions de remplacement pour désinfecter l'eau potable. Parmi les désinfectants proposés, figure le dioxyde de chlore. Ainsi, ces dernières décennies, le dioxyde de chlore est utilisé dans de nombreux pays pour la désinfection des eaux potables et le conditionnement des eaux industrielles.

Etant donné qu'une teneur résiduelle de désinfectant doit être présente en quantité suffisante, dans l'eau pour éviter sa recontamination ultérieurement, il est donc indispensable de pouvoir déterminer avec précision cette teneur.

Par ailleurs, lors du traitement de l'eau et dans le réseau de distribution, le dioxyde de chlore participe à diverses réactions d'oxydation qui peuvent conduire à des sous-produits de réduction et de décomposition en formant principalement des chlorures, des chlorites et des chlorates. Il apparaît donc nécessaire d'avoir un procédé de détermination de la teneur en dioxyde de chlore fiable, même en présence d'autres agents oxydants et de composés chlorés.

Enfin, le procédé de détermination de la teneur en dioxyde de chlore dans l'eau doit comporter un nombre réduit d'opérations et doit pouvoir être mis en oeuvre directement sur le site de manière à éviter les pertes de dioxyde de chlore par dégazage.

Bien que plusieurs méthodes aient été proposées pour déterminer le dioxyde de chlore, aucune ne répond à l'ensemble des critères précités. Les différentes méthodes disponibles à ce jour, notamment les méthodes colorimétriques, sont recensées dans la thèse de J.D. Peak, Edmonton, Alberta s 1991. Selon J.D. Peak, ces méthodes colorimétriques étant peu sélectives, elles sont exclues de la détermination de routine dans l'industrie.

En effet, la méthode au DPD (sulfate de N,N-diéthyl-p-phénylène-diamine), n'étant pas suffisamment sélective, conduit souvent à des résultats erronés. De plus, elle ne permet pas de déterminer des teneurs en dioxyde de 10 chlore inférieures à 0,1 mg/l.

De même, la méthode basée sur la décoloration de l'Alizarine Violet 3R (ACVK), développée par W. J. Masschelein, Analytical Chemistry, 38, (1996) 1839, a un seuil de quantification en dioxyde de chlore supérieur à 0,1 mg/l.

Pour rendre la méthode au Rouge de chlorophénol (CPR) sélective, 15 J. Fletcher et P. Hemmings (Analyst, June 1985, vol 110, 695) ont proposé l'emploi d'agents masquants. Cette méthode comprenant plusieurs étapes consiste à mélanger l'échantillon avec une solution de cyclamate de sodium, puis à ajouter immédiatement une solution tampon tout en agitant, puis la solution de rouge de chlorophénol et enfin une solution de thioacétamide. La mesure de 20 l'absorbance à 520 nm effectuée sur le mélange final, à l'aide d'un spectrophotomètre UV visible, permet alors de déterminer la teneur résiduelle en dioxyde de chlore dans l'échantillon.

L'inconvénient majeur de cette méthode est qu'elle implique une succession de mises en contact de l'échantillon avec une série de réactifs, 25 provoquant ainsi des pertes considérables et incontrôlées de dioxyde de chlore par dégazage (jusqu'à 30 %).

Grâce à l'invention d'une solution aqueuse (A) comprenant un colorant azoïque, dont la coloration ou l'intensité de cette coloration est modifiée en présence de dioxyde de chlore, un tampon borate et un ou plusieurs agent(s)

masquant(s) par la société déposante, il est maintenant possible de déterminer avec précision et de manière sélective la teneur résiduelle en dioxyde de chlore dans l'eau, en particulier dans l'eau potable.

Avantageusement le colorant azoïque est choisi parmi l'amarante
 5 (sel trisodique de l'acide 1-(4-sulfo-1-naphthylazo)-2-naphtol-3,6-disulfonique $C_{20}H_{11}N_2Na_3O_{10}S_3$), C.I.16185 et le bleu d'Evans (sel tétrasodique de l'acide 6,6'-[(3,3'-diméthyl[1,1'-biphényl]-4,4'-diyl) bis(azo)] bis [4-amino-5-hydroxy-1,3-naphtalène disulfonique, $C_{34}H_{24}N_6Na_4O_{14}S_4$], C.I. 23860.

La concentration en colorant azoïque dans la solution (A) est en
 10 général comprise entre 1.10^{-6} et 1.10^{-3} M. Elle est de préférence comprise entre 2.10^{-5} et 8.10^{-4} M.

Une concentration en amarante voisine de 2.10^{-4} M s'est avérée particulièrement intéressante.

Lorsque le colorant est le bleu d'Evans, une concentration voisine de
 15 5.10^{-5} M est avantageusement choisie.

L'ion borate est généralement présent dans la solution (A) à raison de 5.10^{-3} à 1.10^{-1} M. Une concentration en ion borate voisine de 5.10^{-2} M est préférée.

Dans ce qui précède et dans ce qui suit, on entend par agent
 20 masquant, tout composé susceptible de réagir avec le chlore libre. On peut citer à titre d'exemple la glycine, le cyclamate de métaux alcalins ou alcalino-terreux et l'ammoniaque. La quantité d'agent(s) masquant(s) mise en jeu dans la solution (A) dépend de sa ou leur nature.

On utilise de préférence l'ammoniaque, et en quantité
 25 avantageusement comprise entre 1 et 4 g/l de solution (A).

La solution aqueuse selon l'invention peut comprendre en outre un ou plusieurs complexants de métaux tel que les sels de l'EDTA (acide éthylène diamine tétraacétique). La quantité de complexant(s) mise en jeu varie en fonction de sa ou leur nature. Dans le cas du sel de sodium de l'EDTA, la

quantité mise en oeuvre pour un litre de la solution (A) est en général comprise entre 0,5 et 2g et de préférence voisine de 1 g.

Une solution (A) qui convient tout particulièrement contient par litre $5 \cdot 10^{-2}$ mole de borate, $1,5 \cdot 10^{-2}$ mole d'ammoniaque, 1g de sel de sodium d'EDTA et $2 \cdot 10^{-4}$ mole d'amarante ou $5 \cdot 10^{-5}$ mole du bleu d'Evans.

Un autre objet de l'invention est le procédé de fabrication de la solution (A).

En général ce procédé comprend les étapes suivantes :

(a) on prépare un milieu aqueux tamponné en introduisant le colorant azoïque, le ou les agent(s) masquant(s), la solution tampon borate dans un récipient contenant une quantité suffisante d'eau bipermutée,

(b) éventuellement on y ajoute, sous agitation, le complexant préalablement dissous dans l'eau bipermutée,

et (c) on complète au volume désiré avec de l'eau bipermutée.

15 Un pH du milieu aqueux, préparé à l'étape (a), voisin de 9,2 est préféré.

Plus particulièrement, le procédé de fabrication d'une solution (A) comprend successivement les étapes suivantes :

(i) dans un récipient on dissout le colorant azoïque dans l'eau bipermutée,

20 (ii) on y introduit ensuite une solution tampon borate et enfin une solution d'agent(s) masquant(s),

(iii) on y ajoute l'eau bipermutée, puis on mesure le pH,

(iv) s'il y a lieu, on ajuste le pH à 9,2,

(v) éventuellement on dissout le complexant sous agitation,

25 (vi) et on complète jusqu'au volume désiré avec de l'eau bipermutée.

Avantageusement on utilise une solution d'ammoniaque pour ajuster le pH. Une solution d'ammoniaque à 28 % en poids convient particulièrement à la fois comme agent masquant et pour ajuster le pH.

longueur d'onde spécifique du colorant azoïque choisi, en utilisant comme référence l'eau à analyser à laquelle on a additionné du thiosulfate de sodium.

En reportant sur la courbe d'étalonnage la mesure de l'absorbance par rapport à la référence, on obtient la teneur résiduelle en dioxyde de chlore 5 dans l'eau à analyser.

La droite d'étalonnage est généralement préalablement établie, de façon connue, à partir d'une gamme de solutions de dioxyde de chlore de concentrations connues et limitées à la partie linéaire de la courbe d'étalonnage (c'est à dire inférieure à 500 μg de ClO_2 par litre).

10 Le procédé de détermination peut être facilement adapté à des spectrophotomètres équipés de trajets optiques différents (1 ou 5 ou 10 cm) en ajustant la concentration du colorant dans la solution (A) et en établissant la droite d'étalonnage correspondante.

Le procédé selon la présente invention permet ainsi de déterminer de 15 façon sélective la teneur résiduelle en dioxyde de chlore dans l'eau potable ou l'eau industrielle en quantité aussi faible que 6 $\mu\text{g/l}$. De plus, après la mise en contact de la solution aqueuse (A) avec l'eau à analyser, la mesure spectrophotométrique UV-visible peut être même effectuée au bout de 7 à 10 jours.

20 **PARTIE EXPERIMENTALE**

Les exemples suivants illustrent un mode de réalisation préféré de l'invention.

Exemple 1

Préparation de la solution (A)

25 On prépare un litre de la solution A en faisant :

(i) dissoudre dans environ 100 ml d'eau bipermutée, 121,2 mg d'amarante réf. A-1016(97) SIGMA,

(ii) en dissolvant 3,09g d'acide borique dans 500 ml d'une solution 0,1 M en KCl, et en homogénéisant le milieu,

La solution aqueuse (A) ainsi préparée reste stable à température ambiante pendant au moins un mois en flacon fermé.

Un troisième objet de l'invention est le procédé de détermination de la teneur résiduelle en dioxyde de chlore dans une eau industrielle ou l'eau potable 5 après traitement biocide ou de désinfection et dans les circuits de distribution. Ce procédé consiste à mettre en contact l'eau à analyser avec la solution aqueuse (A), puis à mesurer l'absorbance de la solution résultante (S), à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible, à la longueur d'onde spécifique du colorant azoïque choisi. Elle est de 521 nm dans le cas de l'amarante et 606 nm dans 10 le cas du bleu d'Evans.

Cette mise en contact est en général effectuée dans un rapport volumique eau à analyser/solution aqueuse (A) compris entre 10 et 30 et de préférence voisin de 24.

La mesure d'absorbance est en général effectuée en prenant comme 15 référence l'eau à analyser dans laquelle on a ajouté une quantité suffisante d'un réducteur notamment un réducteur de dioxyde de chlore, comme par exemple le thiosulfate de sodium.

Avantageusement on met en contact l'eau à analyser avec la solution (A) contenant par litre, $5 \cdot 10^{-2}$ mole de borate, $1,5 \cdot 10^{-2}$ mole 20 d'ammoniaque, 1 g de sel de sodium d'EDTA et $2 \cdot 10^{-4}$ mole d'amarante ou $5 \cdot 10^{-5}$ mole du bleu d'Evans.

De préférence l'eau à analyser est prélevée directement de la source et la mise en contact est effectuée, en plongeant l'arrivée d'eau à analyser dans la solution (A). Cette façon d'opérer permet d'éviter toute perte de dioxyde de 25 chlore par dégazage et de minimiser les erreurs provenant du prélèvement de l'échantillon à analyser.

On mesure alors à l'aide d'un spectrophotomètre UV visible, en cuve en quartz de 2,5 cm de trajet optique, l'absorbance de la solution résultante à la

(iii) puis en introduisant successivement dans un bécher d'un litre la totalité de la solution d'amarante préparée en (i), la solution tampon préparée en (ii) et 1 ml d'une solution d'ammoniaque concentrée à 28 % en poids,

(iv) on y ajoute ensuite 300 ml d'eau bipermutée et on mesure alors le pH de la solution résultante,

(v) on ajuste le pH de la solution obtenue en (iv) à 9,2 à l'aide de la solution d'ammoniaque concentrée à 28 % en poids,

(vi) puis on y ajoute 1g de sel de sodium d'EDTA et on agite jusqu'à sa dissolution,

(vii) enfin on transvase la solution obtenue (vi) dans une fiole jaugée de 1000ml et on complète avec l'eau bipermutée jusqu'au trait de jauge.

Préparation des solutions étalon de dioxyde de chlore

On prépare une solution mère à environ 10 mg/l en diluant dans de l'eau bipermutée une solution de dioxyde de chlore obtenue par (i) décomposition de chlorite de sodium en présence d'acide sulfurique, (ii) purification du dioxyde de chlore formé en (i) par bullage dans une solution de chlorite et (iii) solubilisation dans l'eau bipermutée du dioxyde de chlore ainsi purifié.

On mesure ensuite l'absorbance de la solution mère à 360 nm au spectrophotomètre UV-visible dans une cuve en quartz de 5 cm, après avoir ajusté l'appareil au zéro d'absorbance par rapport à l'eau bipermutée.

Puis on calcule la concentration de la solution mère à l'aide de la formule :

$$C = \frac{AB \times 67450}{1250 \times L}$$

où C désigne la concentration de la solution mère en mg ClO_2/l
 AB désigne l'absorbance de la solution
 L, la longueur de cuve en cm

Les valeurs 1250 et 67450 correspondent respectivement à l'absorption molaire du dioxyde de chlore en $M^{-1} \text{ cm}^{-1}$ et au poids moléculaire en mg.

Courbe d'étalonnage de la décoloration à l'amarante

5 On prépare six solutions étalon de concentration en dioxyde de chlore dans la gamme comprise entre 20 et 500 $\mu\text{g/l}$, en introduisant dans six fioles jaugées de 250 ml, 10 ml de la solution A, puis un volume (V) variable suivant la concentration souhaitée, de la solution mère.

On prélève le volume (V) de la solution mère à l'aide de pipettes de 10 précision et on introduit ce volume dans la fiole jaugée en immergeant la pointe de la pipette dans la solution A, en évitant tout brassage et ruissellement sur les parois de la fiole, de façon à éviter toute perte de dioxyde de chlore par dégazage.

On complète ensuite avec de l'eau bipermutée jusqu'au trait de 15 jauge et on homogénéise, en prenant la précaution d'éviter toute perte de dioxyde de chlore, la solution étalon ainsi préparée. Enfin on la laisse reposer pendant 30 secondes.

Les solutions résultantes sont stables au moins une semaine.

On prépare la référence (R) en introduisant 10 ml de la solution A 20 dans une septième fiole jaugée et on la complète jusqu'au trait de jauge avec de l'eau bipermutée.

A l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible, on mesure l'absorbance à 521 nm des solutions résultantes par rapport à la référence dans des cuves de 2,5 cm. On trace ensuite la droite d'étalonnage donnant l'absorbance mesurée en 25 fonction de la concentration en dioxyde de chlore des solutions résultantes.

Détermination de la teneur résiduelle en dioxyde de chlore dans l'eau potable après traitement.

On introduit 10 ml de la solution aqueuse obtenue en (vii) dans une fiole jaugée de 250 ml, puis on complète jusqu'au trait de jauge avec de l'eau à

analyser provenant directement de la source, par l'intermédiaire d'un tube plongeant dans la solution aqueuse. Ensuite, on homogénéise, en prenant la précaution d'éviter toute perte de dioxyde de chlore, la solution résultante, qui reste stable pendant 7 à 10 jours.

- 5 On mesure à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible en cuve en quartz de 2,5 cm de trajet optique, l'absorbance de la solution résultante à 521 nm, en utilisant comme référence l'eau à analyser à laquelle on a additionné un excès de thiosulfate de sodium purifié et cristallisé, par rapport à la quantité nécessaire pour réduire la totalité des oxydants présents dans l'eau à analyser.
- 10 On détermine ensuite la teneur résiduelle en dioxyde de chlore dans l'échantillon en reportant l'absorbance mesurée sur la droite d'étalonnage.

Exemple 2

- On opère comme à l'exemple précédent, sauf que l'on dissout
15 56,5 mg du bleu d'Evans réf. 20,633-4 ALDRICH à la place de 121,2 mg d'amarante et que l'on mesure l'absorbance des solutions étalon et de l'eau à analyser à 606 nm au lieu de 521 nm.

REVENDECATIONS

1. Solution aqueuse comprenant un colorant azoïque, dont la coloration ou l'intensité de cette coloration est modifiée en présence de dioxyde de chlore, 5 un tampon borate et un ou plusieurs agent(s) masquant(s).

2. Solution aqueuse selon la revendication 1 caractérisée en ce que le colorant azoïque est l'amarante ou le bleu d'Evans.

3. Solution aqueuse selon la revendication 1 ou 2 caractérisée en ce que le colorant azoïque est présent en concentration comprise entre 1.10^{-6} 10 et 1.10^{-3} mole/litre, de préférence entre 2.10^{-5} et 8.10^{-4} mole/litre.

4. Solution aqueuse selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisée en ce que l'agent masquant est l'ammoniaque.

5. Solution aqueuse selon l'une des revendications 1 à 4 caractérisée en ce que le borate est présent en concentration comprise entre 5.10^{-3} et 1.10^{-1} 15 mole/litre.

6. Solution aqueuse selon l'une des revendications 1 à 5 caractérisée en ce qu'elle comprend en outre un ou plusieurs complexant(s) de métaux.

7. Solution aqueuse selon la revendication 6 caractérisée en ce que le complexant est le sel de sodium l'EDTA.

20 8. Solution aqueuse selon la revendication 7 caractérisée en ce qu'elle contient 5.10^{-2} mole de borate, $1,5.10^{-2}$ mole d'ammoniaque, 1 g de sel de sodium d'EDTA et 2.10^{-4} mole d'amarante.

9. Solution aqueuse selon la revendication 7 caractérisée en ce qu'elle contient 5.10^{-2} mole de borate, $1,5.10^{-2}$ mole d'ammoniaque, 1 g de sel de 25 sodium d'EDTA et 5.10^{-5} mole du bleu d'Evans.

10. Procédé de fabrication d'une solution aqueuse selon l'une des revendications 1 à 9 caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

(a) on prépare un milieu aqueux tamponné en introduisant le colorant azoïque, le ou les agent(s) masquant(s), la solution tampon borate dans un récipient contenant une quantité suffisante d'eau bipermutée.

(b) éventuellement on y ajoute, sous agitation, le complexant
5 préalablement dissous dans l'eau bipermutée,

et (c) on complète au volume avec de l'eau bipermutée.

11. Procédé selon la revendication 10 caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

(i) on dissout le colorant azoïque dans l'eau bipermutée,

10 (ii) on introduit dans un récipient la solution préparée en (i), puis une solution tampon borate et enfin une solution d'agent(s) masquant(s),

(iii) on y ajoute l'eau bipermutée, puis on mesure le pH,

(iv) s'il y a lieu, on ajuste le pH à 9,2 à l'aide d'une solution d'ammoniaque concentrée,

15 (v) éventuellement on dissout le complexant sous agitation,

(vi) et on complète jusqu'au volume désiré avec de l'eau bipermutée.

12. Procédé selon la revendication 11 caractérisé en ce que l'on utilise une solution d'ammoniaque concentrée à 28 % en poids aux étapes (ii) et (iv).

20 13. Procédé selon la revendication 12 caractérisé en ce qu'il consiste :

(i) à dissoudre dans environ 100 ml d'eau bipermutée, soit 121,2 mg d'amarante réf. A-1016(97) SIGMA soit 56,5 mg du bleu d'Evans, réf. 20,633-4 ALDRICH,

25 (ii) à préparer une solution tampon contenant $5 \cdot 10^{-2}M$ en borate en dissolvant 3,09g d'acide borique dans 500 ml d'une solution 0,1 M en KCl, et en homogénéisant le milieu,

(iii) puis à introduire successivement dans un bécher d'un litre la totalité de la solution d'amarante ou du bleu d'Evans préparé en (i), la solution

tampon préparée en (ii) et 1 ml d'une solution d'ammoniaque concentrée à 28 % en poids,

(iv) on y ajoute ensuite 300 ml d'eau bipermutée et on mesure alors le pH de la solution résultante,

5 (v) on ajuste le pH de la solution obtenue en (iv) à 9,2 à l'aide de la solution d'ammoniaque concentrée à 28 % en poids,

(vi) puis on y ajoute 1g de sel de sodium d'EDTA et on agite jusqu'à sa dissolution,

(vii) enfin on transvase la solution obtenue (vi) dans une fiole jaugée
10 de 1000ml et on complète avec l'eau bipermutée jusqu'au trait de jauge.

14. Procédé de détermination de la teneur résiduelle en dioxyde de chlore dans l'eau industrielle ou l'eau potable après traitement ou dans les circuits de distribution caractérisé en ce qu'il comprend la mise en contact de l'eau à analyser avec la solution aqueuse (A) selon l'une des revendications 1 à
15 9, suivie d'une mesure à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible de l'absorbance de la solution résultante, à la longueur d'onde spécifique du colorant choisi.

15. Procédé selon la revendication 14 caractérisé en ce que la mise en contact est effectuée dans un rapport volumique eau à analyser/solution
20 aqueuse (A) compris entre 10 et 30.

16. Procédé selon la revendication 14 ou 15 caractérisé en ce que la solution aqueuse A est préparée selon la revendication 13.

17. Procédé selon la revendication 16 caractérisé en ce que l'on introduit 10 ml de la solution aqueuse selon la revendication 13 dans une fiole
25 jaugée de 250 ml, puis on complète jusqu'au trait de jauge avec de l'eau à analyser et enfin on mesure l'absorbance de la solution résultante, à l'aide d'un spectrophotomètre UV visible, à 521 nm pour l'amarante ou à 606 nm, pour le bleu d'Evans.